

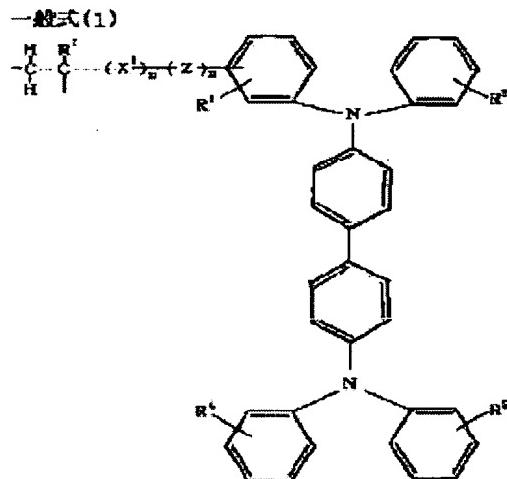
## ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

**Patent number:** JP2002124390  
**Publication date:** 2002-04-26  
**Inventor:** SAKAKIBARA MITSUHIKO  
**Applicant:** JSR CORP; FUTABA DENSHI KOGYO KK; KOKUSAI  
**Classification:**  
 - **international:** H05B33/22; C08F212/32; C09K11/06; H05B33/14  
 - **european:**  
**Application number:** JP20000314941 20001016  
**Priority number(s):** JP20000314941 20001016

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002124390

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescence element that has low starting voltage of luminance, high luminous efficiency and is superior in durability. **SOLUTION:** The electroluminescence element is equipped with a positive hole transporting layer that contains a copolymer, made of a structure unit (A) 5-95 mol% as expressed in Formula (1) and a structural unit (B) 5-95 mol% originated from a specific carbazole derivative.



【文中、R'は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびZ<sup>1</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アシキル基、アルコキシ基、アリール基またはアミノ基を示す。x<sup>1</sup>は



【文、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-で表される基または、Z<sup>1</sup>はオキシカルボニル基、-C=O-N-で表される基または-C-N=C-で表される基を示す。また、繰り返し数nはひまたは1であり、繰り返し数nは0または1である。】

【文、-C=O-N-で表される基または-C-N=C-で表される基を示す。また、繰り返し数nはひまたは1であり、繰り返し数nは0または1である。】

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(51) Int. C1.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	D 3K007
C08F212/32		C08F212/32	4J100
C09K 11/06	690	C09K 11/06	690
H05B 33/14		H05B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 ○ L (全14頁)

(21) 出願番号 特願2000-314941 (P 2000-314941)

(22) 出願日 平成12年10月16日 (2000. 10. 16)

(71) 出願人 000004178  
 ジェイエスアール株式会社  
 東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 000201814  
 双葉電子工業株式会社  
 千葉県茂原市大芝629

(71) 出願人 597114270  
 株式会社国際基盤材料研究所  
 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(74) 代理人 100078754  
 弁理士 大井 正彦

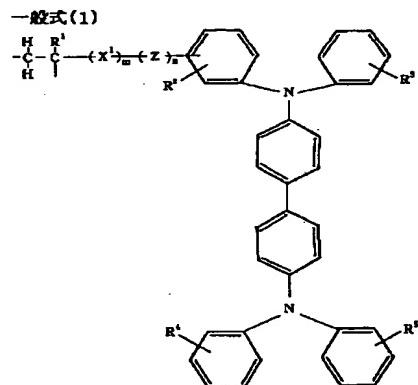
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子

## (57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光開始電圧が低く、発光効率が高く、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【解決手段】 一般式(1)で表される構造単位(A)5~95モル%と、特定のカルバゾール誘導体由来の構造単位(B)5~95モル%とよりなる共重合体を含有する正孔輸送層を具えてなる。

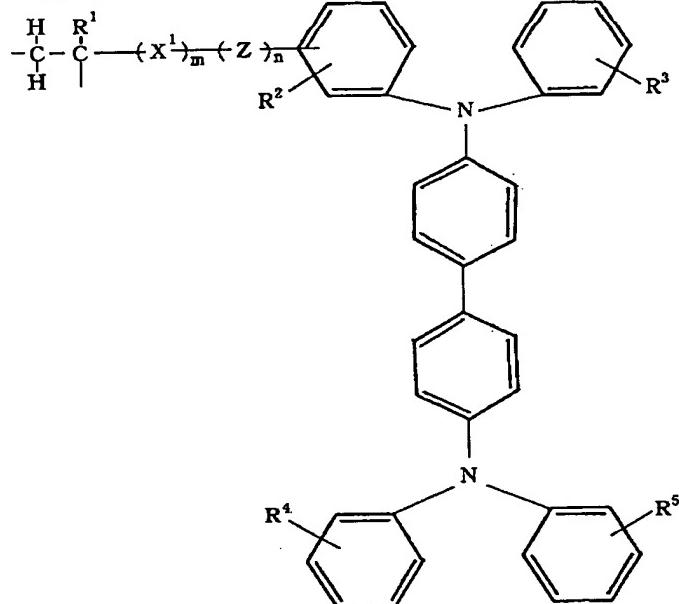


[式中、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアミノ基を示す。X<sup>1</sup>は  
 -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-で表される基または  
 -CH<sub>2</sub>-で表される基を示し、Zはオキシカルボニル基、-C(=O)-N(H)-で表される基または-C(=O)-N(C)-で表される基を示す。また、繰り返し数nは0または1であり、繰り返し数mは0または1である。]

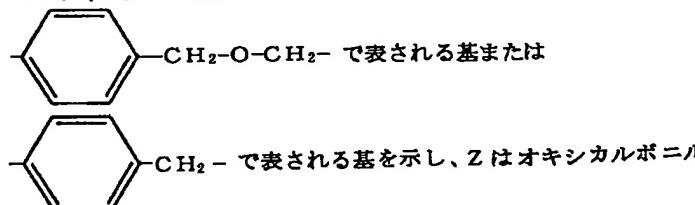
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位(A)と、下記一般式(2)で表される構造単位(B)によりなり、当該構造単位(A)と当該構造単位(B)

## 一般式(1)



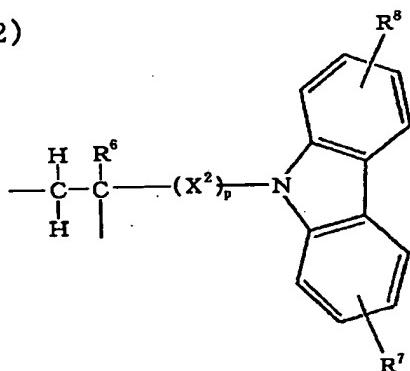
[式中、R¹は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、R²、R³、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアミノ基を示す。X¹は



Zはオキシカルボニル基、-C=O-で表される基または-C≡N-で表される基または-C≡N-C≡O-で表される基を示す。また、繰り返し数mは0または1であり、繰り返し数nは0または1である。]

## 【化1】

## 一般式(2)



[式中、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。X²はフェニレン基またはメチレンフエニレン基を示す。また、繰り返し数pは0または1である。]

【請求項2】 正孔輸送層は、構造単位(A)と構造単位(B)との割合がモル比で20:80~80:20である共重合体を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、エレクトロルミネッセンス素子を構成する正孔輸送材料や電子輸送材料として、有機材料が使用され始めており、このような有機材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう。）の研究が活発に行われている。かかる有機EL素子を構成する有機材料においては、優れた耐久性を有すること、高い発光効率が得られるものであることが要求される。

【0003】 従来、正孔輸送性能を有する有機材料としては、ジアミン誘導体、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル（以下、「m-TPD」ともいう。）などのアリールアミン系化合物などの低分子有機材料、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料が知られている。然るに、上記の低分子有機材料は、物理的または熱的な耐久性に乏しいものであるため、当該低分子有機材

料により正孔輸送層を構成する場合には、有機EL素子の駆動中または保存中に当該正孔輸送層が変質してしまう、という欠点がある。また、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料は、ガラス転移点(Tg)が非常に高いものであるので、優れた耐久性、すなわち長い使用寿命を有する正孔輸送層が得られるが、発光開始電圧が非常に高く、また、正孔輸送性能が十分なものではないために発光効率が低く、実用上問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、発光開始電圧が低く、発光効率が高く、しかも、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、下記一般式(1)で表される構造単位(A)と、下記一般式(2)で表される構造単位(B)とによりなり、当該構造単位(A)と当該構造単位(B)との割合が、モル比で5:95~95:5である共重合体を含有してなる正孔輸送層を具えてなることを特徴とする。

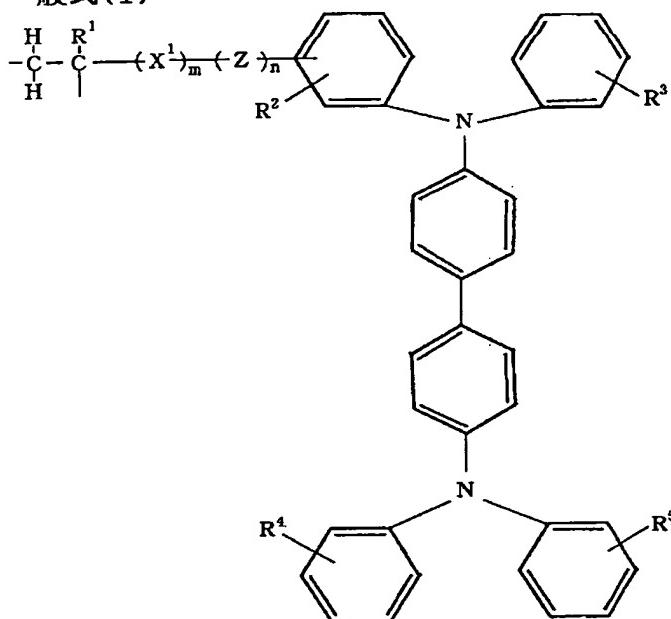
【0006】

【化3】

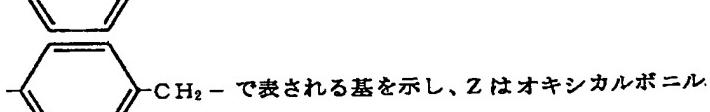
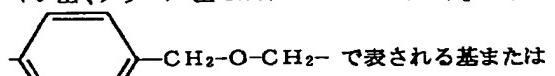
5

6

## 一般式(1)



[式中、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアミノ基を示す。X<sup>1</sup>は

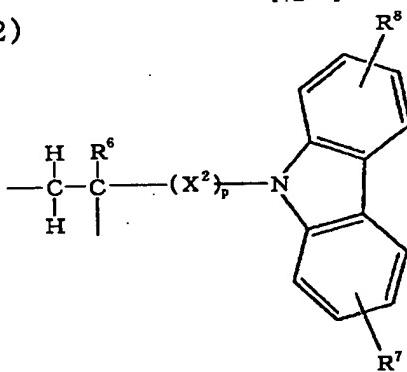


基、-C(=O)-N(H)-で表される基または-C(=O)-N(H)-C(=O)-で表される基を示す。また、繰り返し数mは0または1であり、繰り返し数nは0または1である。】

【0007】

## 【化4】

## 一般式(2)



[式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。X<sup>2</sup>はフェニレン基またはメチレンフェニレン基を示す。また、繰り返し数pは0または1である。】

【0008】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、正孔輸送層は、前記構造単位(A)と前記構造単位(B)との割合が、モル比で20:80~8

0:20である共重合体を含有してなることが好まし

い。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極層と、前記正孔輸送層と、発光層と、陰極層とを有することが好ましい。

50 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。図1は、本発明の第1の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。この有機EL素子においては、透明基板1上に、陽極層(ホール注入電極層)2が設けられ、この陽極層2上には、正孔輸送層10が設けられ、この正孔輸送層10上には、発光層15が設けられ、この発光層15上には、陰極層(電子注入電極層)3が設けられている。そして、陽極層2および陰極層3は直流電源5に接続されている。

【0010】透明基板1としては、ガラス基板、透明性樹脂基板、石英ガラス基板などを用いることができる。陽極層2としては、仕事関数の大きい(例えは4eV以上)材料よりなるもの、例えはITO膜、酸化スズ( $S_nO_2$ )膜、酸化銅(CuO)膜、酸化亜鉛(ZnO)膜などを用いることができる。正孔輸送層10は、上記一般式(1)で表される構造単位(A)と、上記一般式(2)で表される構造単位(B)とよりなる共重合体(以下、「特定の共重合体」という。)を含有してなるものである。

【0011】〈構造単位(A)〉構造単位(A)を示す一般式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基を示す。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基などの炭素数1~2のアルキル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基が挙げられる。そして、一般式(1)においてR<sup>1</sup>を示すものとしては、高い重合反応性が得られる点で水素原子、メチル基が好ましい。

【0012】また、一般式(1)におけるR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基を示し、全部が同一のものであっても、その一部または全部が異なったものであってもよい。ここで、アルキル基としては、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などの炭素数が1~8のアルキル基が好ましい。特に、一層高い正孔輸送性能が得られる点では、メチル基が好ましく、有機溶剤に対して高い溶解性が得られる点では、炭素数が大きい(例えは炭素数が8)アルキル基が好ましい。

アルコキシ基としては、特に限定されるものではないが、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、ブトキシ基などの炭素数が1~8のアルコキシ基が好ましく、特に、一層高い正孔輸送性能が得られる点では、メトキシ基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、トリル基などが挙げられる。アミノ基としては、特に限定されるもので

はないが、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などのジアリールアミノ基、およびジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基などの炭素数が1~8のアルキル基を有するジアルキルアミノ基が好ましく、特に、一層高い正孔輸送性能が得られる点では、ジ-n-ブロピルアミノ基、ジ-i-ブロピルアミノ基が好ましい。

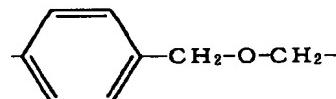
【0013】そして、一般式(1)においては、R<sup>2</sup>が水素原子であって、R<sup>3</sup>がアルキル基であるもの、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>が水素原子であるもの、また、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>の組み合わせとしては、両者のいずれか一方が水素原子であって、他方がアルキル基であるもの、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>がアルキル基であるものが好ましい。また、R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>の各々が、水素原子以外のものである場合には、その位置はメタ位またはパラ位であることが好ましい。

【0014】一般式(1)において、X<sup>1</sup>は、下記式(イ)で表される基または下記式(ロ)で表される基を示し、これらの中では、式(イ)で表される基が好ましい。また、繰り返し数mは、0または1である。

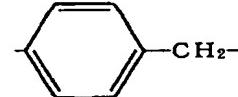
【0015】

【化5】

式(イ)



式(ロ)



【0016】また、一般式(1)において、Zは、オキシカルボニル基(-COO-)、-CONH-で表される基または-COONHO-で表される基を示し、これらの中では、オキシカルボニル基、-CONH-で表される基が好ましい。また、繰り返し数nは0または1である。また、-CH<sub>2</sub>-CR<sup>1</sup>-(X<sup>1</sup>)-(Z)-で表される基は、メタ位あるいはパラ位に位置することが好ましく、特にパラ位に位置することが好ましい。

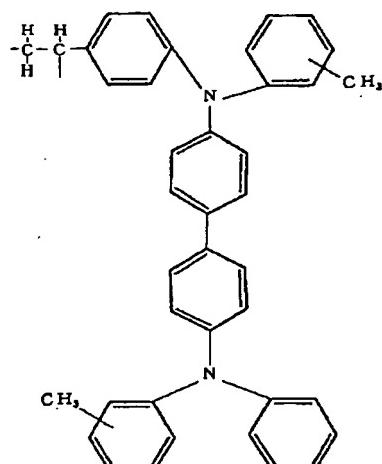
【0017】一般式(1)で表される構造単位(A)の好ましい具体例としては、下記式(a)で表される構造単位、下記式(b)で表される構造単位、下記式(c)で表される構造単位などが挙げられ、特に式(b)で表される構造単位および式(c)で表される構造単位が好ましい。

【0018】

【化6】

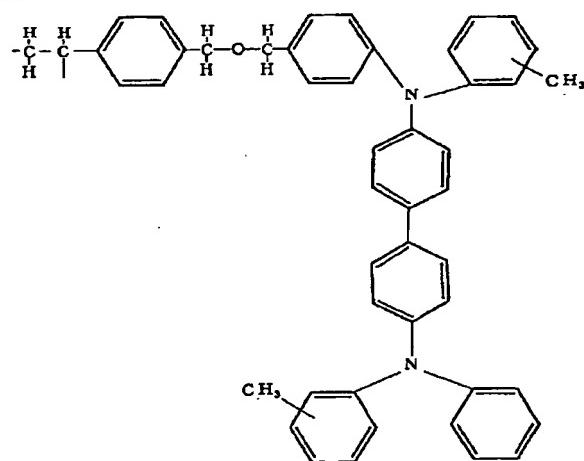
9

式(a)



10

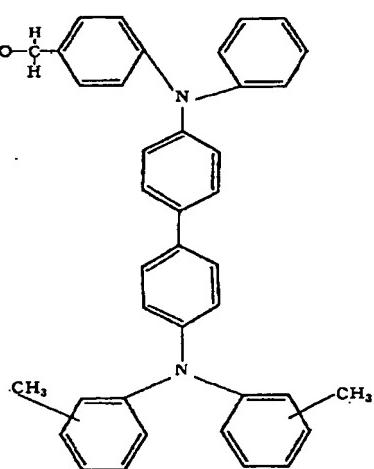
式(b)



【0019】

【化7】

式(c)



【0020】〈構造単位(B)〉構造単位(B)を示す一般式(2)において、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基を示し、全部が同一ものであっても、その一部または全部が異なったものであってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基などの炭素数1～8のアルキル基

が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ビニルフェニル基などが挙げられる。そして、一般式(2)においては、R<sup>6</sup>がメチル基、フェニル基であることが好ましい。また、一般式(2)においては、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>がそれぞれメチル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基であることが好ましく、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の組み合わせとしては、いずれか一方がアルキル基であ

11

り、他方がフェニル基であることが好ましい。

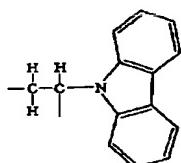
【0021】一般式(2)において、 $X^2$ は、フェニレン基またはメチレンフェニレン基を示し、このフェニレン基およびメチレンフェニレン基は、o-体、m-体、p-体のいずれであってもよいが、p-体、m-体であることが好ましい。また、繰り返し数pは0または1である。

【0022】一般式(2)で表される構造単位(B)の具体例としては、下記式(d)で表される構造単位(N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位)、下記式(e)で表される構造単位(N-(4-ビニルフェニル)カルバゾールに由来する構造単位)、下記式(f)で表される構造単位(N-(p-ビニルベンジル)カルバゾールに由来する構造単位)、下記式(g)で表される構造単位(N-ビニル-3,6ジフェニルカルバゾールに由来する構造単位)および下記式(h)で表される構造単位(N-(4-ビニルフェニル)-3,6ジフェニルカルバゾールに由来する構造単位)、下記式(i)で表される構造単位(N-(p-ビニルベンジル)-3,6ジフェニルカルバゾールに由来する構造単位)などが挙げられ、これらの中では、式(d)で表される構造単位および式(e)で表される構造単位が好ましい。

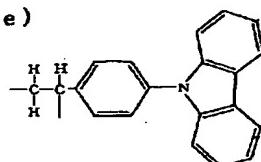
【0023】

【化8】

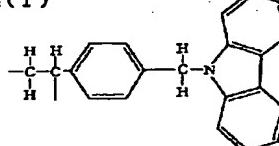
式(d)



式(e)



式(f)



【0024】

【化9】

10

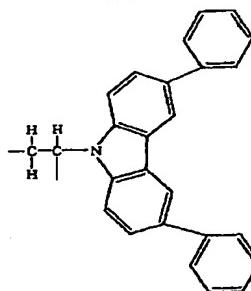
20

30

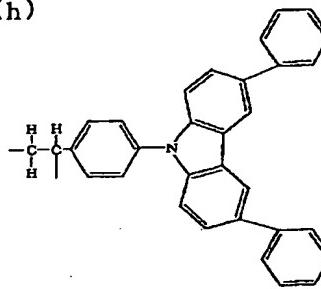
40

50

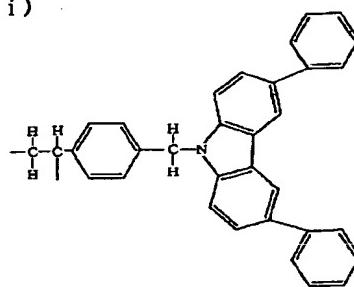
式(g)



式(h)



式(i)



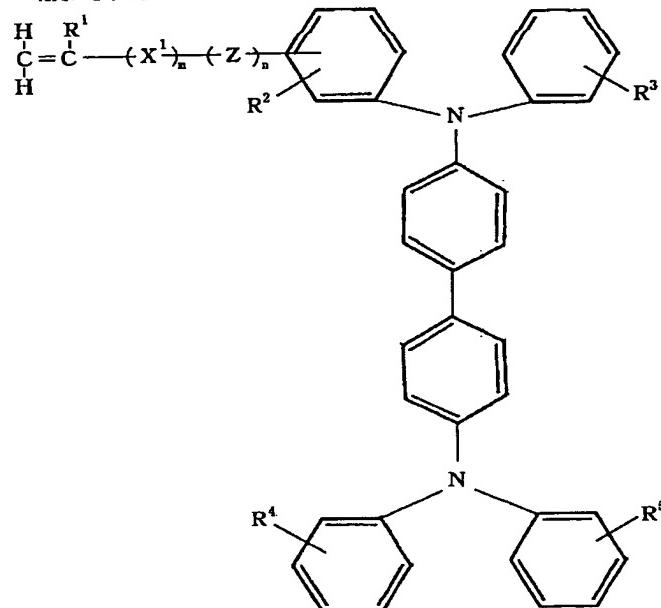
【0025】正孔輸送層10を構成する特定の共重合体において、構造単位(A)と、構造単位(B)との割合は、モル比で5:95~95:5であり、好ましくは20:80~80:20、さらに好ましくは30:70~80:20である。構造単位(B)の割合が過小である場合には、特定の共重合体の耐熱性が不十分なものとなり、また、得られる正孔輸送層10料は、正孔輸送性能が低いものとなる。一方、構造単位(A)の割合が過小である場合には、得られる正孔輸送層10は正孔輸送性能が低いものとなる。

【0026】特定の共重合体の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算で3000~1000000、特に5000~300000であることが好ましい。この重量平均分子量が3000未満である場合には、得られる特定の共重合体が、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が1000000を超える場合には、得られる特定の共重合体は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、正孔輸送層10を湿式法により形成する場合において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。また、重量平均分子量と数平均分子量との比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は、特に限定されるものではないが、通常1~8であり、より1に近い

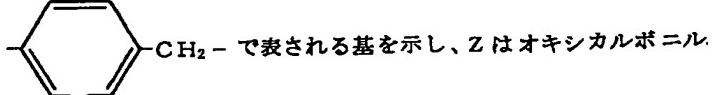
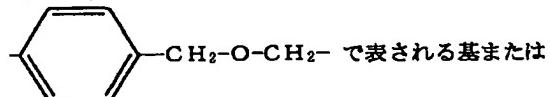
値であることが好ましい。

【0027】このような特定の共重合体は、下記一般式(3)で表されるアリールアミン系化合物（以下、「特定のアリールアミン系化合物」という。）と、下記一般式(4)で表されるカルバゾール誘導体（以下、「特定のカルバゾール誘導体」という。）とを、適宜の重合

**一般式(3)**



[式中、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアミノ基を示す。X<sup>1</sup>は



基、-C(=O)-N(H)- で表される基または-C(=O)-N(H)-C(=O)- で表される基を示す。また、繰り返し数nは0または1であり、繰り返し数mは0または1である。】

【0029】

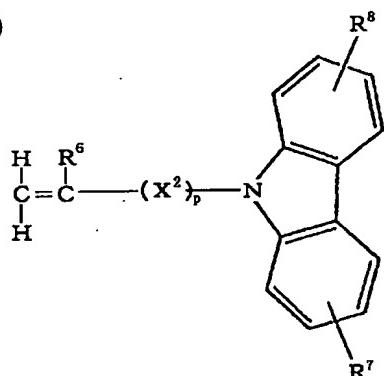
法、例えばラジカル重合法、アニオン重合法またはカチオン重合法、好ましくはそれらの対応するリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法によって共重合することにより得られる。

【0028】

【化10】

【化11】

## 一般式(4)



[式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。X<sup>2</sup>はフェニレン基またはメチレンフェニレン基を示す。また、繰り返し数pは0または1である。]

【0030】通常のラジカル重合法によって特定の共重合体を得る場合には、アゾビスイソブチロニトリル(ABN)などのアゾ化合物、過酸化ベンゾイル(BPO)などの過酸化物、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのジチオカルバメート誘導体などの公知のラジカル開始剤を重合触媒として用いたラジカル重合法を利用することができます。また、リビングラジカル重合法によって特定の共重合体を得る場合には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキサイド(TMPO)などのN-オキシラジカルと、上記のラジカル重合開始剤とを組み合わせた触媒系によるリビングラジカル重合法、アトムトランスファー重合などによるリビングラジカル重合法を利用することができます。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、単量体1モルに対して1~0.00001モルである。このようなラジカル重合法において、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキシリベンゾフェノン、シクロヘキサノン、2-エチルペンタノン、エチルイソアミルケトンなどのケトン系溶媒、テトラヒドロフランなどの環状エーテルやジエチレングリコールジメチルエーテルなどの脂肪族エーテル類などのエーテル系溶媒を用いることができる。また、反応温度は、例えば0~200°Cであり、その反応時間は、例えば0.5~72時間である。

【0031】通常のアニオン重合法によって特定の共重合体を得る場合には、例えば、ナフチルナトリウムなどのアルフィン触媒、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、フェニルリチウムなどのアリールリチウム、ジエチル亜鉛などのアルキル亜鉛、リチウムアルキルマグネシウム、リチウムアルキルバリウムなどのアート錯体などのアルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属による有機金属化合物をアニオン重合触媒として用いたアニオン重合法を利用する

20

30

40

50

ことができる。特に、アニオン重合触媒としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム化合物を用いることが好ましい。また、リビングアニオン重合法によって特定の共重合体を得る場合には、ブチルリチウムなどの触媒によるリビングアニオン重合法を利用することができます。このようなアニオン重合触媒の使用割合は、単量体1モルに対して0.1~0.00001モルである。このようなアニオン重合法において、重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル化合物などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-50~100°Cであり、その反応時間は、例えば5分~24時間である。

【0032】通常のカチオン重合法によって特定の共重合体を得る場合においては、トリフルオロボレート、四塩化錫などのルイス酸、硫酸、塩酸などの無機酸、カチオン交換樹脂などの公知のカチオン重合触媒を用いたカチオン重合法を利用することができます。また、リビングカチオン重合法によって特定の共重合体を得る場合には、HI、H<sub>1</sub>-ZnI<sub>2</sub>などの触媒によるリビングカチオン重合法を利用することができます。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、単量体1モルに対して0.01~0.00001モルである。このようなカチオン重合法において、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼンなどに代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、アセトニトリル、ニトロベンゼンなどの高極性溶媒などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-150~50°Cであり、その反応時間は、例えば0.01~12時間である。

【0033】また、正孔輸送層10には、種々の染料、レーザー色素などが含有されていてもよく、その割合は、正孔輸送層10を構成する全材料の0.1~10質量%であることが好ましい。このような染料、レーザー

色素などが正孔輸送層 10 中に含有されることにより、得られる有機EL素子は、発光が促進されると共に、一層長い使用寿命を有するものとなる。

【0034】発光層 15 を構成する発光材料としては、トリスキノリノラートアルミナムに代表されるヒドロキシキノリンの金属錯化物や、ヒドロキシベンズオキサゾール、ヒドロキシベンズチアゾールの金属錯化物などを用いることができる。陰極層 3 としては、仕事関数の小さい（例えば 4 eV 以下）材料よりなるもの、例えばアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、インジウム等よりなる金属膜、またはこれらの金属の合金膜、またはこれらの金属と他の金属との合金膜などを用いることができる。正孔輸送層 10 および発光層 15 の各々の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、10~1000 nm、好ましくは 50~200 nm の範囲で選択される。

【0035】このような有機EL素子は、例えば以下のようにして製造することができる。先ず、透明基板 1 の表面に、陽極層 2 を形成し、この陽極層 2 の表面に、特定の共重合体および必要に応じて用いられるその他の材料が適宜の有機溶剤中に溶解されてなる正孔輸送層形成溶液を塗布し、得られた塗布膜を加熱処理することにより、当該塗布膜中の有機溶剤が除去されて正孔輸送層 10 が形成される。次いで、正孔輸送層 10 の表面に発光層 15 を形成し、その後、発光層 15 の表面に陰極層 3 を形成し、以て、図 1 に示す構成の有機EL素子が製造される。

【0036】以上において、陽極層 2 を形成する方法としては、真空蒸着法またはスパッタ法などを利用することができます。また、ガラス基板などの透明基板の表面に例えばITO膜が形成されてなる市販の材料を用いることもできる。

【0037】正孔輸送層形成溶液を調製するための有機溶剤としては、正孔輸送層 10 を形成するための材料（特定の共重合体および必要に応じて用いられるその他の材料）を溶解し得るものが用いられ、その具体例としては、クロロホルム、クロロベンゼン、テトラクロロエタン等のハログン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、乳酸エチル、ペグミア、エチルエトキシプロピオネット、メチルアミルケトンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中では、均一な厚みを有する薄膜が得られる点で、適当な蒸発速度を有するもの、具体的には沸点が 70~150°C 程度の有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤の使用割合は、正孔輸送層 10 を形成するための材料の種類によって異なるが、通常、正孔輸送層形成溶液中の正孔輸送層 10 を形成するための材料の濃度が 0.1~10 重量% となる割合である。また、正孔輸送層形成溶液を塗布する手段としては、例えばスピニコー

ト法、ディッピング法、ロールコート法などを利用することができる。

【0038】また、発光層 15 を形成する方法としては、（1）発光材料を、正孔輸送層 10 の表面に真空蒸着することにより、発光層 15 を形成する乾式法、

（2）発光材料が適宜の有機溶剤中に溶解されてなる発光層形成溶液を、正孔輸送層 15 の表面に塗布して加熱処理することにより、発光層 15 を形成する湿式法などを利用することができる。湿式法を利用する場合において、発光層形成溶液を調製するための有機溶剤としては、発光材料を溶解し得るものであれば、種々のものを用いることができ、その具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類、N-メチルピロリドン等のアミド類、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、テトラクロロエタン等のハログン化合物などが挙げられる。有機溶剤の使用割合は、発光材料の種類によつて異なるが、通常、発光層形成溶液中の発光材料の濃度が 0.5~1.0 重量% となる割合である。発光層形成溶液を塗布する手段としては、例えばスピニコート法、ディッピング法、ロールコート法などを利用することができます。また、陰極層 3 を形成する方法としては、真空蒸着法またはスパッタリング法などを利用することができる。

【0039】上記の第 1 の実施の形態に係る有機EL素子においては、直流電源 5 により、陽極層 2 と陰極層 3 との間に直流電圧が印加されると、正孔輸送層 10 および発光層 15 が発光し、この光は陽極層 2 およびガラス基板 1 を介して放射される。このような構成の有機EL素子は、正孔輸送層 10 が、構造単位（A）および構造単位（B）よりなる特定の共重合体を含有してなるため、発光開始電圧が低く、発光効率が高く、しかも、耐久性に優れたものである。

【0040】図 2 は、本発明の第 2 の実施の形態に係る有機EL素子の構成を示す説明用断面図である。この有機EL素子は、発光層 15 上に、電子輸送層 20 が設けられ、この電子輸送層 20 上に、陰極層 3 が設けられていること以外は、第 1 の実施の形態に係る有機EL素子と同様の構成である。電子輸送層 20 を構成する材料としては、8-ヒドロキシキノリン誘導体等のキノリン系化合物の金属錯体、ビスナフチルオキサジアゾール、p-t-ブチルフェニルービフェニルーオキサジアゾール、2-ナフチル-5-フェニルーオキサジアゾールなどのオキサジアゾール系化合物、またはこれらの残基を側鎖に含有するポリマーなどを用いることができる。このような電子輸送層 20 は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法、電子輸送材料を適宜の溶剤に溶解した後、この溶液を、スピニコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法によ

り形成することができる。特に、上記の電子輸送材料と、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属とを共蒸着することによって、電子輸送層 20 を形成することが好ましい。この第 2 の実施の形態に係る有機 E L 素子によれば、前述の第 1 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様の効果が得られる。また、電子輸送層 20 が形成されているため、ホール（正孔）の素抜けが防止されると共に、電子の輸送がスムーズとなり、発光開始電圧が一層低下し、更に、発光効率の一層の向上を図ることができる。

【0041】図 3 は、本発明の第 3 の実施の形態に係る有機 E L 素子の構成を示す説明用断面図である。この有機 E L 素子は、電子輸送層 20 上に、電子注入層 25 が設けられ、この電子注入層 25 上に、陰極層 3 が設けられていること以外は、第 2 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様の構成である。電子注入層 25 を構成する材料としては、LiF、MgF<sub>2</sub>、CsF 等の金属フッ化物、AlO<sub>3</sub>、SrO 等の金属酸化物、アルミニウム等の金属の錯体などの化合物から、アノードおよび電子輸送層を構成する材料の仕事関数、LUMO レベルを考慮して適宜選択することができる。この電子注入層 25 は、電子輸送層 20 の表面全面に形成されていても、当該表面に点在した状態で形成されていてもよく、また、その厚みは、0.1~20 nm 程度でよい。このような電子注入層 25 は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法により形成することができる。この第 3 の実施の形態に係る有機 E L 素子によれば、前述の第 1 の実施の形態および第 2 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様の効果が得られる。また、電子注入層 25 が形成されているため、アノードからの電子の注入がスムーズとなり、発光開始電圧が一層低下し、更に、発光効率の一層の向上を図ることができる。

【0042】図 4 は、本発明の第 4 の実施の形態に係る有機 E L 素子の構成を示す説明用断面図である。この有機 E L 素子は、陽極層 2 上に、正孔注入層 30 が設けられ、この正孔注入層 30 上に、正孔輸送層 10 が設けられていること以外は、第 1 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様の構成である。正孔注入層 30 を構成する材料としては、銅フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン、商品名「PEDOT」（バイエル社製）で市販されているポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との錯体などを用いることができる。このような正孔注入層 30 は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法、電子輸送材料を適宜の溶剤に溶解した後、この溶液を、スピントコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法により形成することができる。また、その厚みは、1~100 nm である。この第 4 の実施の形態に係る有機 E L 素子によれば、前述の第 1 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様の効果が得られる。また、正孔注入層 30

が形成されているため、ホールの注入障害を防止することができる。

【0043】図 5 は、本発明の第 5 の実施の形態に係る有機 E L 素子の構成を示す説明用断面図である。この有機 E L 素子は、発光層 15 上に、電子輸送層 20 が設けられ、この電子輸送層 20 上に、陰極層 3 が設けられていること以外は、第 4 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様の構成である。電子輸送層 20 を構成する材料としては、第 2 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様のものを用いることができる。この第 5 の実施の形態に係る有機 E L 素子によれば、前述の第 1 の実施の形態、第 2 の実施の形態および第 4 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様の効果が得られる。

【0044】図 6 は、本発明の第 6 の実施の形態に係る有機 E L 素子の構成を示す説明用断面図である。この有機 E L 素子は、電子輸送層 20 上に、電子注入層 25 が設けられ、この電子注入層 25 上に、陰極層 3 が設けられていること以外は、第 5 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様の構成である。電子注入層 25 を構成する材料としては、第 3 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様のものを用いることができる。この第 6 の実施の形態に係る有機 E L 素子によれば、前述の第 1 の実施の形態～第 4 の実施の形態に係る有機 E L 素子と同様の効果が得られる。

#### 【0045】

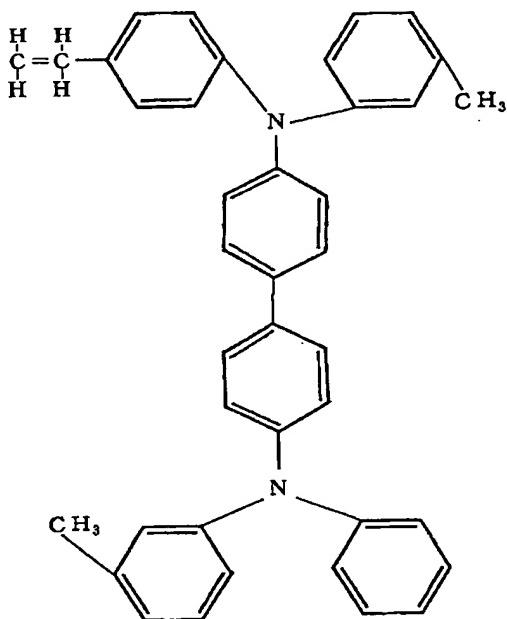
【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、「部」は、「質量部」を意味する。

#### 【0046】〔共重合体の合成〕

〈合成例 1〉容積 50 ミリリットルの耐圧ビンの内部を窒素ガスで置換した後、この耐圧ビン内に、窒素気流下で下記式 (I) で表される化合物（以下、「化合物 (I)」）という。70 ミリモルと、N-ビニルカルバゾール 30 ミリモルと、トルエン 50 ミリリットルとを仕込み、化合物 (I) と、N-ビニルカルバゾールとをトルエンに溶解させた。この溶液を攪拌しながら、当該溶液にラジカル重合触媒としてアゾビスイソブチロニトリル 10 ミリモルを添加し、この系を室温から 70 °C に上昇させて反応温度 70 °C、反応時間 20 時間の条件でラジカル重合を行うことにより重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を、その 50 倍の量のメタノール中に投入することによって重合体を凝固させることにより、重合体を回収した。この重合体を常法により再沈精製し、その後、50 °C で 1 日間減圧乾燥した。以下、得られた重合体を重合体 (1) という。得られた重合体 (1) について、赤外線吸収スペクトルのスペクトル解析を行ったところ、この重合体 (1) が、化合物 (I) に由来する構造単位（式 (a) で表される構造単位）と、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位（式 (d) で表される構造単位）よりなる共重合体であることが確認され

た。この重合体(1)において、検量線を用いて求めた構造単位(A)と構造単位(B)との割合は、モル比で70:30であった。

式(I)



【0048】また、重合体(1)の重量平均分子量M<sub>w</sub>は、ゲルパーキューションクロマトグラフ法(溶媒:テトラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で30000であり、重量平均分子量と数平均分子量との比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は2.6であった。

【0049】(合成例2)化合物(1)70ミリモルの代わりに、下記式(II)で表される化合物(以下、「化合物(II)」といふ。)50ミリモルを用い、また、N-ビニルカルバゾールの使用量を50ミリモルに変更したこと以外は、合成例1と同様にして重合体を得た。以下、得られた重合体を重合体(2)といふ。得られた重

## 【0047】

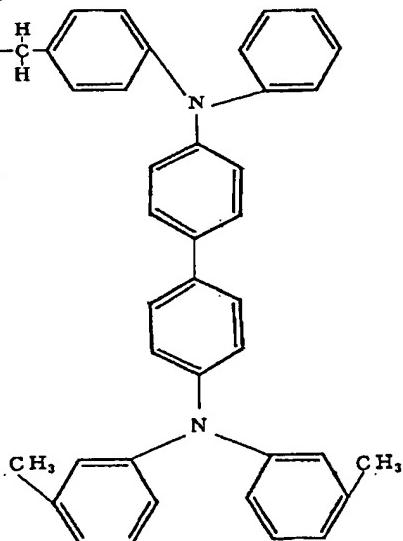
## 【化12】

## 30 【0050】

## 【化13】

合体(2)について、赤外線吸収スペクトルのスペクトル解析を行ったところ、この重合体(2)が、化合物(II)に由来する構造単位(式(c)で表される構造単位)と、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位(式(d)で表される構造単位)とよりなる共重合体であることが確認された。この重合体(2)において、構造単位(A)と構造単位(B)との割合は、モル比で50:50であった。

式(II)



【0051】また、重合体(2)の重量平均分子量M<sub>w</sub>は、ゲルパーキューションクロマトグラフ法(溶媒:テ

トラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で38000であり、重量平均分子量と数平均分子量との比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>

$M_n$  は 1. 95 であった。

【0052】(合成例3) 化合物(I) 70ミリモルの代わりに、化合物(II) 50ミリモルを用い、またN-ビニルカルバゾール30ミリモルの代わりに、N-(4-ビニルフェニル)カルバゾール50ミリモルを用いたこと以外は、合成例1と同様にして重合体を得た。以下、得られた重合体を重合体(3)という。得られた重合体(3)について、赤外線吸収スペクトルのスペクトル解析を行ったところ、この重合体(3)が、化合物(II)に由来する構造単位(式(c))で表される構造単位と、N-(4-ビニルフェニル)カルバゾールに由来する構造単位(式(e))で表される構造単位)となる共重合体であることが確認された。この重合体(3)において、構造単位(A)と構造単位(B)との割合は、モル比で 50 : 50 であった。

【0053】また、重合体(3)の重量平均分子量 $M_w$ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(溶媒: テトラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で 3300 0であり、重量平均分子量と数平均分子量との比 $M_w/M_n$ は 2. 55 であった。

【0054】(実施例1) 重合体(1) 2部を、m-キシリレン100部に溶解させることにより、正孔輸送層形成溶液を調製した。5cm角のガラスよりなる透明基板の表面にITO膜(陽極層)が形成されてなる積層材料を用意し、この積層材料におけるITO膜の表面に、調製した正孔輸送層形成溶液を、スピンドルコーターによって塗布した後、加熱処理による有機溶剤の除去処理を行うことにより、厚みが 25 nm の正孔輸送層を形成した。次いで、この正孔輸送層上に、真空蒸着法によって厚みが 50 nm のトリスキノリノラートアルミニウムよりなる発光層を形成し、この発光層の表面に、真空蒸着法によって、厚みが 200 nm で 5 mm 角のマグネシウムおよび銀の合金膜(陰極層)を形成することにより、図1に

示す構成の有機EL素子を製造した。

【0055】(実施例2) 重合体(1)の代わりに、重合体(2)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。

【0056】(実施例3) 重合体(1)の代わりに、重合体(3)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。

【0057】(比較例1) 重合体(1)の代わりに、m-TPDの重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。

【0058】(比較例2) 重合体(1)の代わりに、ポリビニルカルバゾールを用いたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。

【0059】(有機EL素子の評価)

(1) 発光開始電圧および最高発光輝度: 実施例1～実施例3および比較例1～比較例2に係る有機EL素子の各々に対し、ITO膜をアノードとし、マグネシウムおよび銀の合金膜をカソードとして直流電圧を印加することにより、発光層を発光させ、その最高発光輝度を輝度計「LS-100」(ミノルタ社製)により測定した。また、そのときの発光開始電圧を電圧計「R8240」(ADVANTEST社製)により測定した。

(2) 耐久性: 実施例1～実施例3および比較例1～比較例2に係る有機EL素子の各々について、印加電流を 1.5 mA で一定にした状態で発光層を発光させ、発光開始からその発光輝度が初期の発光輝度の 2 分の 1 となるまでの時間(半減期)を測定し、比較例2に係る有機EL素子の半減期を 100 としたときの相対値(以下、「半減寿命」という。)を求めた。以上、結果を下記表1に示す。

【0060】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
発光開始電圧(V)	6.5	6.2	6.5	6.3	14
最高発光輝度(cd/m <sup>2</sup> )	17000	15000	18000	13000	4000
半減寿命	3500	2500	3300	500	100

【0061】表1から明らかなように、実施例1～実施例3に係る有機EL素子は、比較例1～比較例2に係る有機EL素子に比べて、発光輝度が高く、また、比較例2に係る有機EL素子に比べて、発光開始電圧が低く、しかも、比較例1～比較例2に係る有機EL素子に比べて、優れた耐久性を有するものであることが確認された。

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、発光開始電圧が低く、発光効率が高く、しかも、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

【図 2】本発明の第 2 の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

【図 3】本発明の第 3 の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

【図 4】本発明の第 4 の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

【図 5】本発明の第 5 の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

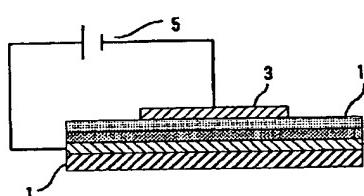
る。

【図 6】本発明の第 6 の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

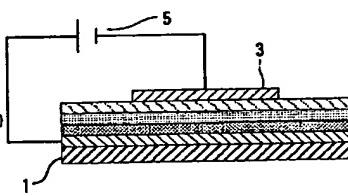
【符号の説明】

1	透明基板	2	陽極層
3	陰極層	5	直流電源
10	正孔輸送層	15	発光層
20	電子輸送層	25	電子注入層
30	正孔注入層		

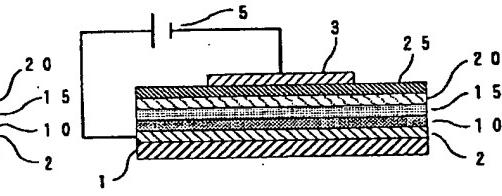
【図 1】



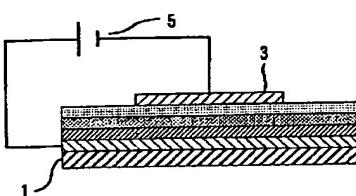
【図 2】



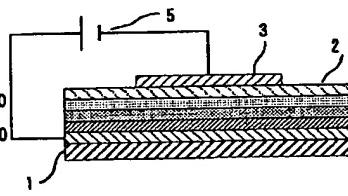
【図 3】



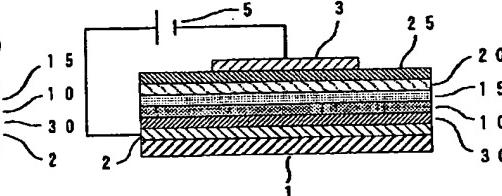
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72) 発明者 榊原 満彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB06 CA01 CA02

CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

4J100 AB07P AB07Q AQ26Q BA04P

BA05P BA12P BA15P BA31P

BA35P BC43P BC65Q CA04

JA43